

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017394

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-393849
Filing date: 25 November 2003 (25.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

26.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月25日
Date of Application:

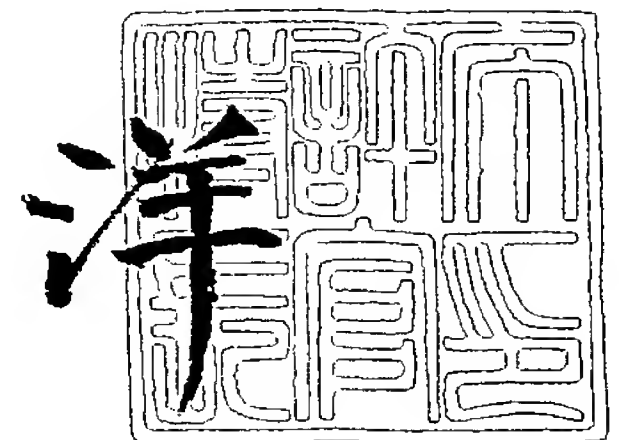
出願番号 特願2003-393849
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-393849]

出願人 バブコック日立株式会社
Applicant(s):

2005年 1月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 B280012782
【提出日】 平成15年11月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01D 53/00
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所内
 【氏名】 加藤 泰良
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所内
 【氏名】 宮本 英治
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所内
 【氏名】 藤澤 雅敏
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所内
 【氏名】 今田 尚美
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所内
 【氏名】 石坂 浩
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所内
 【氏名】 小林 和樹
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所内
 【氏名】 広田 健
【特許出願人】
 【識別番号】 000005441
 【氏名又は名称】 バブコック日立株式会社
 【代表者】 小川 隼人
【代理人】
 【識別番号】 100076587
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 川北 武長
 【電話番号】 03-3639-5592
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 006688
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006602

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

排ガス中の NO を NO₂ に酸化する、貴金属を含む酸化触媒層が形成されたメタルラス板を、該メタルラス加工時の引伸し方向が交互に 90 度異なるように積層した積層体を備えていることを特徴とするディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

【請求項 2】

前記酸化触媒層とメタルラスの間に金属酸化物からなる中間層が設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

【請求項 3】

前記積層体が筒状の金属枠に收容され、かつ該金属枠と接する積層体の周囲が無機繊維シートでシールされていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

【請求項 4】

前記積層体の積層面が前記金属枠の開口部に面するように收容されていることを特徴とする請求項 3 に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

【請求項 5】

前記積層体の側面が前記金属枠の開口部に面するように收容されていることを特徴とする請求項 3 に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のフィルタに被浄化ガスを流入してガス中の粒状物質を除去するに際し、該被浄化ガスを積層体のメタルラス面に平行に流入させることを特徴とするディーゼルエンジンの排ガス浄化方法。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 3 または請求項 5 のいずれかに記載のフィルタに被浄化ガスを流入してガス中の粒状物質を除去するに際し、該被浄化ガスを積層体のメタルラス面に直交するように流入させることを特徴とするディーゼルエンジンの排ガス浄化方法。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のフィルタを、ディーゼルエンジンの排気口に設置したことを特徴とする排ガス浄化装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ、排ガス浄化方法および浄化装置。

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ディーゼルエンジンから排出されるガス中に含まれる粒状物質（DP）を、低通風損失かつ特別なメンテナンスをすることなく除去することができる安価なディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ、これを用いた浄化方法および浄化装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ディーゼルエンジン（DE）は、内燃機関の中で最も効率の高いものの1つであり、一定出力当りの二酸化炭素（CO₂）の排出量が低く、また重油などの低質燃料を使用できるため、経済的にも優れている。このため、近年、地球温暖化防止のため、エネルギー利用効率が高く、CO₂ 排出量の低いディーゼルエンジンを用いた車や定置式の発電設備が見直され、多用される傾向にある。

しかし、重質油や軽油を燃料とするディーゼルエンジンは、未燃炭化水素と煤が一体化した粒状物質（DP）の排出量が多く、公害の元凶になっていることが社会問題になっている。このため、ディーゼルエンジンメーカーおよび自動車メーカーなどの各方面においてDP除去に関する研究、開発が進められ、優れた除去性能を有するフィルタや、前置の酸化触媒やフィルタに酸化触媒を担持して排ガス中の一酸化窒素（NO）を二酸化窒素（NO₂）に酸化して煤を燃焼させ、長期間煤の詰まりを防止するように工夫されたDPフィルタ（DPF）に関する研究・発明がなされている（例えば、非特許文献1等）。

【0 0 0 3】

これらの開発の多くは、排ガスを数 μ mの多孔質セラミックスの薄壁に通して濾過することを目指したものであり、その形状には、板状または円筒状の金属やセラミックス焼結フィルタ、ハニカム状のセラミックス多孔成形体の目を交互に埋めてフィルタに用いるもの、または微細な金属線織布をフィルタに用いるものなどが知られている。さらに、それらの目詰まりを防止または緩和するため、これらのフィルタにNOのNO₂への酸化機能を持たせて煤を酸化燃焼させるものが知られている（例えば、特許文献1、2等）。

【非特許文献1】 産業環境管理協会、環境管理Vol.37, p441-449

【特許文献1】 特開平1-318715号公報

【特許文献2】 特開昭60-235620号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

上記した従来技術は、DPの捕集効率が高く、優れた性能を有するものであるが、軽油や重油を燃料とする場合や、DEを用いた定置式発電設備などに使用する場合には次のような問題点を有している。

(i) 微細な細孔でDPを濾過することを基本原理とするフィルタ材であり、通風損失が大きく、効率の高いDEの特質を損なうことが多い。

(ii) 不適切な操作により多量の煤が発生した場合に閉塞を起こしやすく、逆洗や煤の加熱燃焼など閉塞対策が必要になるものが多い。

(iii) 燃料中の灰分がフィルタ材の細孔に溜り、目詰まりを発生させるために寿命が短くなる。

(iv) 圧損を低く抑え、かつ堆積した煤の燃焼などの除去手段を設けた場合の耐熱性を得るために、高価なコージエライトなどのセラミックスや金属を数 μ m～数十 μ mの細孔を多数有する多孔体に成形する必要があるため、DPFの価格が極めて高価となり、DPF普及の妨げになっている。

【0 0 0 5】

本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決し、安価な材料で構成でき、しかも目詰まりや灰分の閉塞に強く、逆洗や煤の加熱燃焼など特別の手段を必要としない新規なフィルタ、これを用いた排ガス浄化方法および浄化装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本願で特許請求される発明は以下の通りである。

(1) 排ガス中のNOをNO₂に酸化する、貴金属を含む酸化触媒層が形成されたメタルラス板を、該メタルラス加工時の引伸し方向が交互に90度異なるように積層した積層体を備えていることを特徴とするディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

(2) 前記酸化触媒層とメタルラスの間に金属酸化物からなる中間層が設けられていることを特徴とする(1)に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

(3) 前記積層体が筒状の金属枠に收容され、かつ該金属枠と接する積層体の周囲が無機繊維シートでシールされていることを特徴とする(1)または(2)に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

(4) 前記積層体の積層面が前記金属枠の開口部に面するように收容されていることを特徴とする(3)に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

(5) 前記積層体の側面が前記金属枠の開口部に面するように收容されていることを特徴とする(3)に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

【0007】

(6) (1)～(4)のいずれかに記載のフィルタに被浄化ガスを流入してガス中の粒状物質を除去するに際し、該被浄化ガスを積層体のメタルラス面に平行に流入させることを特徴とするディーゼルエンジンの排ガス浄化方法。

(7) (1)～(3)または(5)のいずれかに記載のフィルタに被浄化ガスを流入してガス中の粒状物質を除去するに際し、該被浄化ガスを積層体のメタルラス面に直交するように流入させることを特徴とするディーゼルエンジンの排ガス浄化方法。

(8) (1)～(5)のいずれかに記載のフィルタを、ディーゼルエンジンの排気口に設置したことを特徴とする排ガス浄化装置。

【発明の効果】

【0008】

本発明のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタによれば、安価なメタルラスを所定の方向に交互に積層するという簡単な方法で製造することができ、かつNOの酸化触媒がコーティングされたメタルラス板と被浄化ガスとの効率的な接触およびガス中の煤等の効率的な捕集と酸化除去が可能であるため、特に低負荷運転時の閉塞に強く、煤塵の閉塞時の除去や燃焼のための新たな設備を必要とせず、安価で高性能のDPFを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタは、排ガス中のNOをNO₂に酸化する貴金属を含む酸化触媒層が形成されたメタルラス板を、該メタルラス加工時の引伸し方向が交互に90度異なるように積層した積層体を有する。

本発明に用いられるメタルラスは、例えば、不銹鋼などの板厚1mm以下望ましくは0.3mm以下に加工された薄板鋼材に、多数のスリットを交互に形成し、このスリットと直交する方向に鋼材を引き延ばすメタルラス加工により、数mmの開口径を有する多孔板に加工することにより得られる。メタルラスの材質は、使用温度および使用時間にもよるが、一般的にはSUS430、SUS304などが用いられる。また高温酸化を防止する目的でアルミニウムを添加した材料を使用してもよく、また軟鋼であってもよい。

【0010】

メタルラスは、加工時の減摩油等が除去されたのち、そのまま、または予めシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの金属酸化物からなる中間層がコーティングされ、乾燥または焼成された状態で、NOをNO₂に酸化する貴金属を担持した触媒がその表面に

コーティングされる。

NOの酸化触媒としては、Pt、Pd、Rhを単独または組み合わせて用いることができる。特にPtを単独で使った場合でも好結果を与えることができる。またこれらの貴金属の担体には、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアのほか、耐熱性の向上を目的にアルカリ土類または希土類を添加したアルミナなどを用いることができる。特に硫黄分の多い重油焚エンジンの処理には、SO_xに犯されないチタニアやシリカを用いるのが好ましい。またメタルラスへの触媒の担持量は、圧力損失等の点から5～100 g/m²とするのが好ましく、貴金属のみの担持量は、触媒効果や経済性の点から0.01～0.2 g/m²とするのが好ましい。酸化触媒層は公知の方法で形成することができる。例えば、各種触媒成分等を含む溶液またはスラリーにメタルラスを浸漬し、液切りした後、乾燥、焼成することにより行われる。

【0011】

酸化触媒層がコーティングされたメタルラス板は、所定の寸法に切断された後、複数枚積層して積層体とされる。この際、メタルラス板の積層は、メタルラス加工時の引伸し方向（図1のA方向）が、交互に90度異なるように積層する必要がある。このメタルラス板を積層した積層体は、比重が約1程度であり、空隙率にして80%を超える多孔体と考えることができ、このような構成とすることにより、積層体を通過する被浄化ガスの流れを変則的な流れとすることができ、これにより、ガスとメタルラス板との効率的な接触と、ガス中のDPの効率的な捕集および酸化除去が可能になり、低負荷運転時の煤等による閉塞や圧力損失を防ぐことができる。

【0012】

すなわち、本発明におけるメタルラス板の模式的な形態は、図3に示すように切り立った状態の壁状物になっている。これを多数枚積層した積層体に、DPを含むディーゼルエンジンからの被浄化ガスを通させると、切り立ったメタルラス板1で渦流が発生し、ガスとメタルラス板との接触効率が飛躍的に向上する。その結果、ガス中に含まれるDP2はメタルラス板に激しく衝突して捕集されるとともに、メタルラス板の後流部の流速の遅い部分に堆積する。一方、被浄化ガス中のNOはコーティングされた貴金属触媒成分の作用によりNO₂に酸化され、発生したNO₂はメタルラス板に捕集または堆積したDP中の可燃分を酸化させる。DP中のなかの灰分は、燃焼状態にもよるが10%以下であり、DPの可燃分の燃焼により捕集・堆積する粒子の比重は飛躍的に小さくなり、その結果、前述したメタルラス板が形成する切り立った壁状物で発生する渦流により、メタルラス板から剥がされ、飛散させられる。

【0013】

従って、セラミック多孔体や金属織布製DPFなどの微細な細孔しか持たないDPFにおいて細孔が閉塞して逆洗や煤の燃焼操作が必要となる条件下においても、閉塞による圧損の上昇を招くことなく、長期間の運転が可能になる。

さらに、触媒を担持したラス板を多数枚重ねて用いる本発明のDPFでは、触媒の担持された単位体積当りの面積が大きいので、ガス中のNOの酸化活性に優れ、貴金属使用量を低下させることができ、また上記面積が大きいのでエンジンの起動時に発生する油分ミストや未燃炭化水素を酸化し易く、ディーゼルエンジン始動時に特有の黒煙や悪臭の除去性能に優れる。

【0014】

本発明における積層体の形状は、被浄化ガスの通過方向によっても異なるが、通常、ガス通過方向の長さが100～600 mmになるようにその形状が工夫される。積層体は、通常、筒状の金属枠に収容して使用されるが、収容する際には、粒状物質の除去性能を向上させるために金属枠と接する積層体の周囲を無機繊維シートでシールすることが好ましい。

本発明において、被浄化ガスを積層体に流入させてガス中の粒状物質を捕集し、酸化除去する際、被浄化ガスの流入は以下のようにして行うことができる。一つの方法は、図2(A)に示すように、被浄化ガスを積層体のメタルラス板面に平行に流入させる方法である。

。この場合には積層体の側面（メタルラス板の切断面）が筒状金属枠の開口部に位置するように該金属枠に収容すればよい（図5参照）。他の方法は、図2(B)に示すように、被浄化ガスを積層体の積層面（メタルラス板表面）に直交する方向に流入させる方法であり、この場合には積層体の積層面が筒状の金属枠の開孔部に位置するように該金属枠に収容すればよい（図6参照）。

【実施例】

【0015】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔実施例1〕

厚さ0.2tのSUS430の帯鋼を、送り幅0.47mmでラス切り加工して図4の目形状を有するラス板を得た。これを、チタニア（石原産業社製CR50）40重量%、シリカゾル（SiO₂含有量20重量%）20重量%、ポリビニールアルコール1重量%および残り水からなるスラリー中に浸漬した後、引上げてエアブローして余剰スラリーを除去し、150℃で乾燥して不溶化処理し、担持量30g/m²の薄い中間層を設けたラス板を作製した。

【0016】

一方、チタニア（比表面積90m²/g、石原産業社製）100gに水を200g加えたものに、Pt含有量8重量%のジニトロジアンミン白金溶液を6.25g添加した後、砂浴上で加熱して蒸発乾固し、得られた塊状物を500℃で焼成し、ハンマーミル粉碎して触媒粉末を得た。本粉末70g、低表面積チタニア（石原産業社製CR50）30g、シリカゾル（SiO₂:20重量%）100g、水200gとを混合し触媒スラリーを調製した。本スラリー中に先に中間層をコーティングしたラス板を浸漬後、エアブローして余剰スラリーを除去し、150℃で乾燥し、600℃で2時間焼成して酸化触媒が33g/m²付着したラス板を得た。

得られた触媒付ラス板を150mm角の正方形に切断し、これを交互に90度ずつ向きを変えながら200枚積層し、図5（図2(A)相当）のようにメタルラス板の切断面が筒状金属枠の開口部に位置するように、かつ金属枠に接する積層体の周囲を無機繊維シートでシールして金属枠に入れ、150mm角、長さ150mmのDPFとした。DPFの触媒の担持量は44g/L、Pt担持量は0.22g/Lであった。

【0017】

〔実施例2〕

実施例1において、触媒付ラス板の積層体を図6（図2(b)相当）のように積層面が筒状の金属枠の開孔部に位置するよう金属枠に入れた以外は実施例1と同様にしてDPFを作製した。

【0018】

〔実施例3〕

実施例1の酸化触媒成分の調製において、チタニアの代わりに、水酸化アルミニウム粉末に硝酸セリウムを水に溶かしてAl/Ce原子比が90/10になるように添加して蒸発乾固した後、500℃で焼成した物を用いた以外は、実施例1と同様にしてDPFを作製した。

【0019】

〔比較例1〕

ハニカム成形体の流路を交互に栓をして作製されたコージエライトセラミック製市販DPF（NGK社製、セル数100cps、5.66インチφ×6インチ長）に、チタニアゾル（石原産業社製、TiO₂含有量30重量%）を含浸させた後、遠心分離機で液切りしてTiO₂を60g/L担持させ、150℃で乾燥し、その後、ジニトロジアンミン白金酸溶液をPtとして0.2g/Lになるように含浸させ、乾燥後、600℃で2時間焼成して触媒付DPFを作製した。

【0020】

<試験例>

実施例 1～3 および比較例 1 で得られた DPF を、A 重油を燃料とするディーゼルエンジン出口に設置し、ガス量と下記事項を調べ、その結果を表 1 に示した。

- (1) エンジン起動時の黒煙の有無
- (2) 低負荷運転時 (DPF 温度約 300℃) における圧損の上昇の有無
- (3) 100% 定格運転時 (DPF 温度約 400℃) における圧損と上昇の有無
- (4) 100% 定格運転時の DPF 出入口における粒状物質の濃度

【0021】

【表 1】

	起動時 黒煙の 目視 状況	低負荷 時の 圧損 上昇	100%負荷時の状況		100%負荷時のDP濃度	
			圧損 (mmH ₂ O)	上昇の 有無	DPF 入口 (mg/m ³)	DPF 出口 (mg/m ³)
実施例 1	なし	僅少	140	なし	28	9
実施例 2	なし	僅少	200	なし	28	8
実施例 3	なし	僅少	140	なし	22	9
比較例 1	なし	急上昇 2時間 で閉塞	320	5時間で 40mmH ₂ O 上昇	28	4

【0022】

表 1 から明らかなように、比較例 1 の DPF は、圧損が高く、低負荷運転時のように DPF の温度が低い場合には圧損の経時的上昇により運転することができないばかりでなく、温度の高い定格運転時においても大きな圧損の微上昇が続いた。これに対し、本発明（実施例 1～3）の DPF は、圧損が低い上、低負荷運転時の圧損上昇が小さく、運転に支障をきたすことがなく、また定格運転時における圧損も比較例 1 に比べて数分の 1 と小さく、優れていることがわかった。また定格運転時の煤塵濃度も 10 mg/m³ 以下であった。

さらに、比較例 1 の DPF では定格運転時の煤塵濃度は低いが、低負荷時の圧損が大きく、2 時間で閉塞するため、実用に供するためには低負荷運転を可能にするための装置や、定格運転時における圧損の上昇を元に戻すための手段や制御装置が必要になるが、本発明の DPF によれば、何ら特別の手段を用いることなく、低負荷運転を継続することができ、上、定格負荷圧損が低くエンジン出力を発電等に有効に用いることが可能であることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0023】

本発明によれば、ディーゼルエンジンから排出される粒状物質を、低通風損失で、かつ特別なメンテナンスを必要とすることなく除去できるため、安価な DPF を提供できるため、大気環境汚染防止に有用であり、社会的、経済的効果が大きい。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図 1】メタルラスの形状と引伸し方向を示す図。

【図 2】本発明におけるメタルラス板を用いた DPF の基本構造の説明図。

【図 3】本発明におけるメタルラス板の形態の模式的説明図。

【図 4】実施例 1 で用いたメタルラス板の形状を示す図。

【図 5】 実施例 1 で用いた D P F の構造説明図。

【図 6】 実施例 2 で用いた D P F の構造説明図。

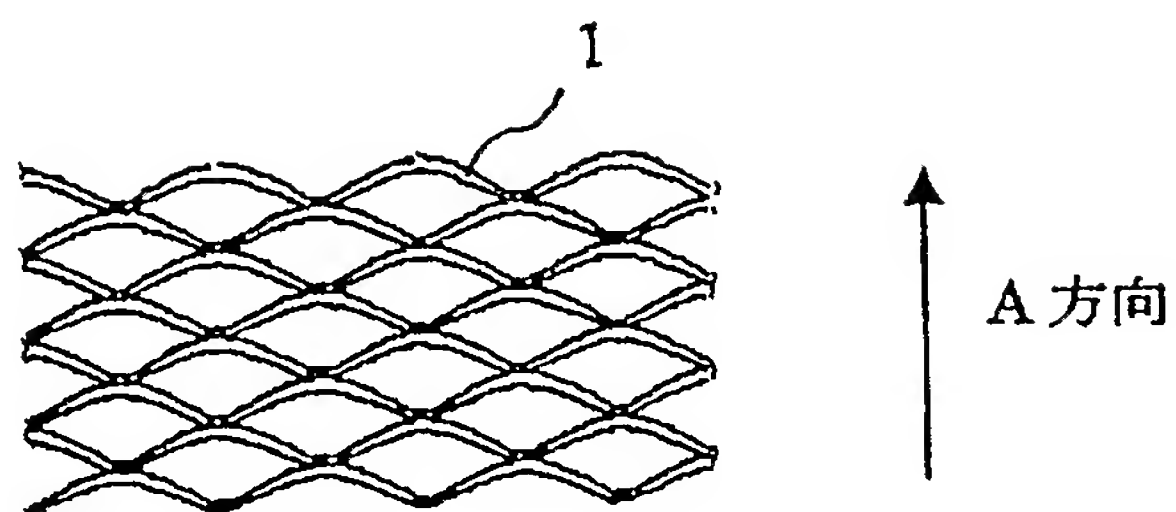
【符号の説明】

【 0 0 2 5 】

1 …メタルラスまたは触媒付メタルラス、 2 …粒状物質、 3 …筒状の金属棒、 4 …無機
繊維シール材

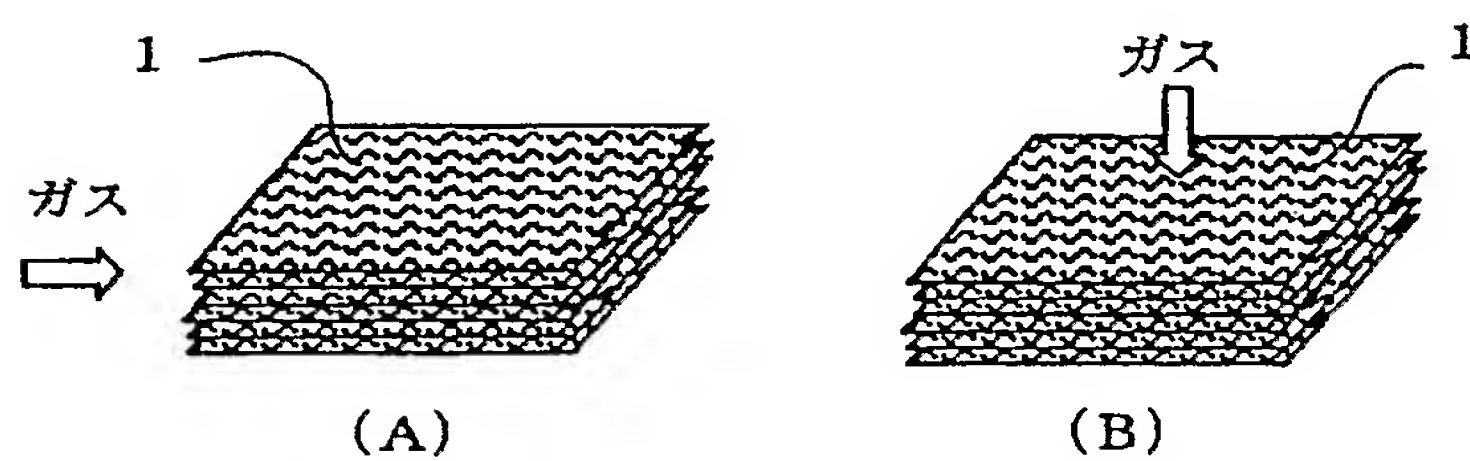
【書類名】 図面

【図 1】

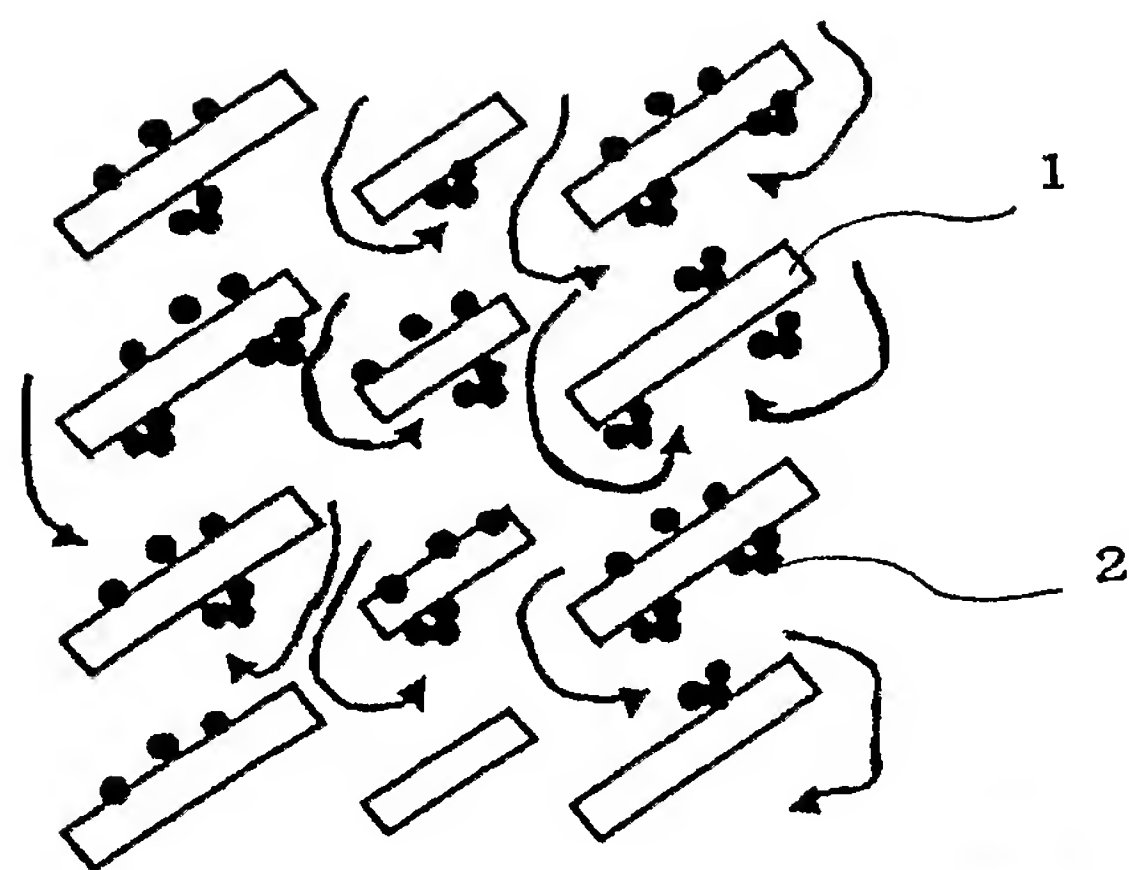


1 : メタルラス (または触媒付メタルラス)

【図 2】

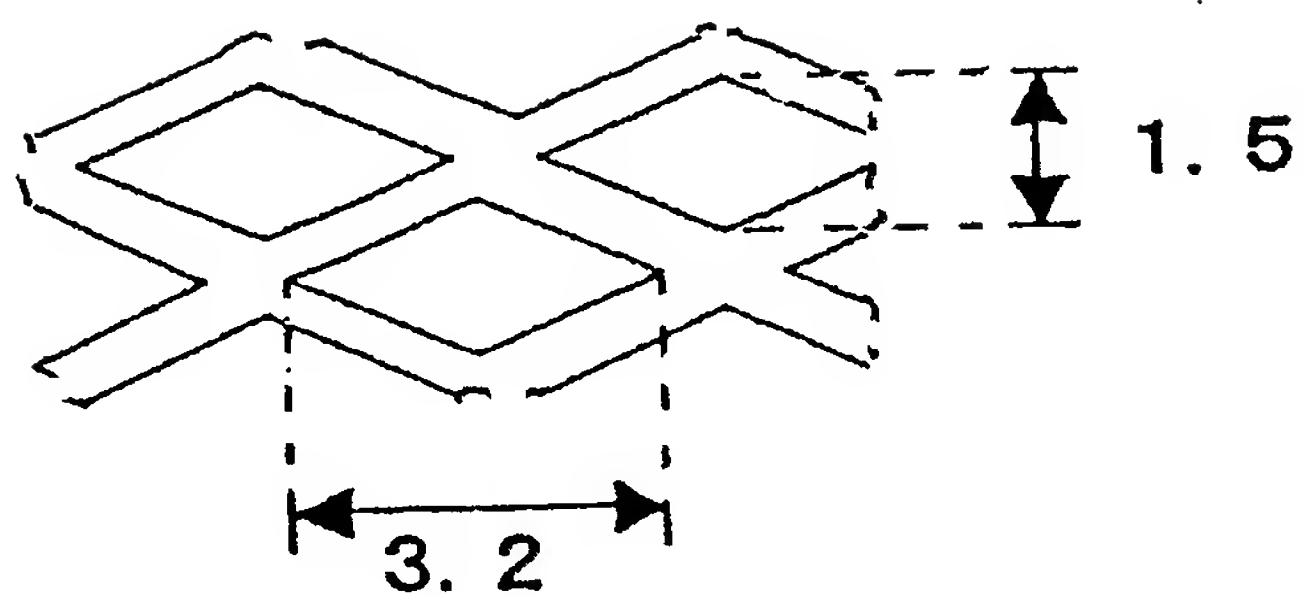


【図 3】

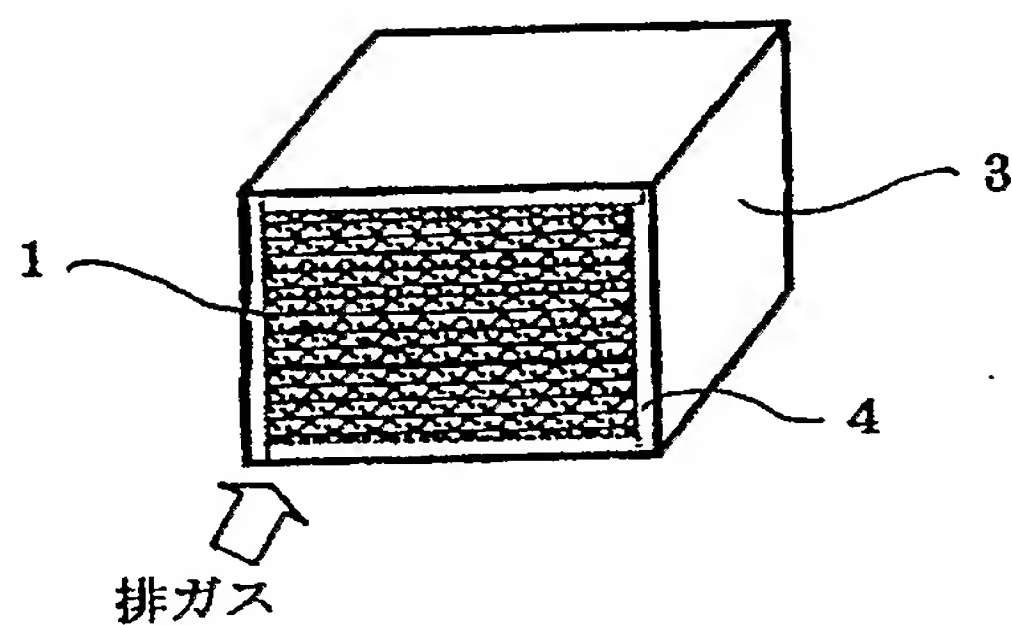


2 : 粒状物質

【図 4】

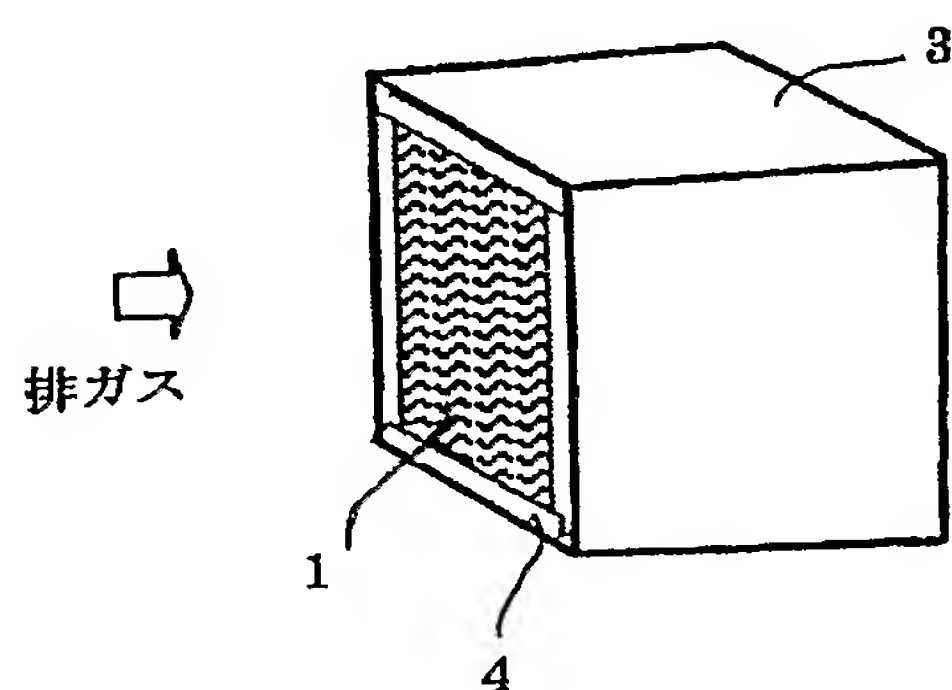


【図 5】



- 1 : 触媒付メタルラス
- 3 : 筒状の金属枠
- 4 : 無機繊維シール材

【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価な材料で構成でき、しかも目詰まりや灰分の閉塞に強く、逆洗や煤の加熱燃焼など特別の手段を必要としない新規なフィルタ、これを用いた排ガス浄化方法および浄化装置を提供する。

【解決手段】 (1) 排ガス中のNOをNO₂に酸化する貴金属を含む酸化触媒層が形成されたメタルラス板を、該メタルラス加工時の引伸し方向が交互に90度異なるように積層した積層体を備えていることを特徴とするディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。(2) 前記フィルタに被浄化ガスを積層体のメタルラス面に平行に、または積層体のメタルラス面に直交するように流入させることを特徴とするディーゼルエンジンの排ガス浄化方法。(3) 前記フィルタを、ディーゼルエンジンの排気口に設置したことを特徴とする排ガス浄化装置。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 3 9 3 8 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 4 4 1]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 5 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区浜松町二丁目 4 番 1 号

氏 名

バブコック日立株式会社